

10/516710

03 DEC 2004

PCT/JP03/07091

日 本 国 特 許 庁

02.07.03

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 6月 5日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-164865

[ST.10/C]:

[JP2002-164865]

REC'D 25 JUL 2003

WIPO

PCT

出 願 人
Applicant(s):

昭和電工株式会社

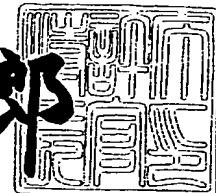
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3039065

特 2002-164865

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H140178

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A61K 7/42

【発明者】

 【住所又は居所】 富山県富山市西宮町3番1号 昭和タイタニウム株式会
社内

 【氏名】 田中 淳

【発明者】

 【住所又は居所】 川崎市川崎区大川町5-1 昭和電工株式会社 研究開
発センター内

 【氏名】 石井 伸晃

【発明者】

 【住所又は居所】 川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社 特殊化
学品事業部 生産・技術統括部内

 【氏名】 青柳 輝

【特許出願人】

 【識別番号】 000002004

 【住所又は居所】 東京都港区芝大門1-13-9

 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100118740

 【住所又は居所】 東京都港区芝大門1-13-9

 【氏名又は名称】 柿沼 伸司

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010227

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

特 2 0 0 2 - 1 6 4 8 6 5

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102656

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末、それを含有する有機重合体組成物およびその成形品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】表面をシリカにより被覆されたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を含有する粉末であって、 $5\mu\text{m}$ 以上の粗粒が 0.1 質量%以下であるシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

【請求項 2】表面をシリカにより被覆されたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子をさらに疎水性付与剤にて表面処理してなる表面疎水化されたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を含有する粉末であって、 $5\mu\text{m}$ 以上の粗粒が 0.1 質量%以下であるシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

【請求項 3】疎水性付与剤が、シリコン油類、アルコキシシラン類、シランカップリング剤類及び、高級脂肪酸塩類からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の疎水性付与剤である請求項 2 に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

【請求項 4】シリカ被覆酸化亜鉛微粒子のシリカ膜厚が $0.5\sim 100\text{nm}$ である、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

【請求項 5】シリカ被覆酸化亜鉛微粒子の一次粒子径が $1\sim 200\text{nm}$ である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

【請求項 6】表面疎水化されたシリカ被覆金属酸化物微粒子の一次粒子径が $5\sim 120\text{nm}$ であり、かつシリカ膜厚が $0.5\sim 25\text{nm}$ である請求項 2 または 3 に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

【請求項 7】シリカ被覆酸化亜鉛微粒子のシリカ膜の $1150\sim 1250\text{cm}^{-1}$ と $1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$ における赤外吸収スペクトルの吸収ピーク強度の比 I ($I = I_1/I_2$: I_1 は $1150\sim 1250\text{cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度、 I_2 は $1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度) が、0.2 以上であり、且つシリカ膜の屈折率が 1.435 以上である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

【請求項 8】シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末のテトラリン自動酸化法により測定した光触媒活性度が $60\text{Pa}/\text{分}$ 以下である請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載

のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

【請求項 9】シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末のサンセットイエロー法により測定される色素退色速度 ($\Delta A B S_{490}/時$) が 0.1 以下である請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

【請求項 10】シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末のパラソール法により測定される有機紫外線吸収剤分解速度 ($\Delta A B S_{340}/時$) が 0.01 以下である請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

【請求項 11】シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末のパラメトキシ桂皮酸エチルヘキシル法により測定される有機紫外線吸収剤分解率が 5% 以下である請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

【請求項 12】請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末と熱可塑性樹脂を含む有機重合体組成物。

【請求項 13】請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末と熱可塑性樹脂からなる有機重合体組成物。

【請求項 14】熱可塑性樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートから選ばれたものである請求項 12 または 13 に記載の有機重合体組成物。

【請求項 15】請求項 12 乃至 14 のいずれか 1 項に記載の有機重合体組成物を成形してなる成形体。

【請求項 16】成形体が、繊維、糸、フィルム、テープから選ばれた成形体である請求項 15 に記載の成形体。

【請求項 17】内外装建材、機械、車両内外装材、ガラス製品、家電製品、農業資材、電子機器、工具、食器、風呂用品、トイレ用品、家具、衣類、織布、不織布、布製品、革製品、紙製品、スポーツ用品、蒲団、容器、眼鏡、看板、配管、配線、金具、衛生資材、自動車用品、テント、アウトドア用品、ストッキング、靴下、手袋、マスクからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の物品であって、請求項 15 または 16 に記載の成形体を具備した物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機重合体組成物、ゴム製品、紙、化粧料、塗料、印刷インキ等
使用される酸化亜鉛に関し、特に、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子を含有する粗粒の
少ない粉末、それを含有する有機重合体組成物およびその成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】

酸化亜鉛は、亜鉛華と呼ばれるように古くから白色顔料として知られている。
このような酸化亜鉛は、粒子径が可視光波長の1/2程度まで微細化すると酸化
亜鉛粒子の散乱効果が極端に小さくなり、可視光は透過するが、酸化亜鉛の持つ
、優れた紫外線吸収効果より、紫外線を選択的に吸収するという光学的特性を持
つ。

【0003】

このような酸化亜鉛粒子を使用した紫外線吸収剤として、特開平5-17113
0号公報において、0.1 μ m以下の酸化亜鉛微粉末を透明樹脂中に添加した樹
脂成形体が提案されている。また、特開平5-295141号公報や特開平11
-302015号公報においては、酸化亜鉛微粒子の光触媒作用による耐候劣化
や、樹脂中での分散性を改良するためシリコン化合物で被覆した酸化亜鉛微粒子
が提案されている。

【0004】

また、特許第2501663号公報（国際公開WO 90/06974号公報）
においては、顔料用酸化亜鉛組成物を含有するスラリーへ、7~22個の炭素
原子を有する飽和又は不飽和モノカルボン酸の水溶性アルカリ金属塩と、元素の
周期表のIB、II、III、IV、V、VIB、VIIB及びVIIIの族か
ら選択された金属陽イオン及び硝酸イオン、硫酸イオン及びハロゲンイオンから
なる群から選択され無機陰イオン部分からなる水溶性金属塩とを添加し、前記飽
和又は不飽和モノカルボン酸の水不溶性金属石鹸の形成及び析出をその場で行わ
せ、前記顔料用酸化亜鉛組成物を、前記水不溶性金属石鹸を沈着させた被覆でカ
プセル化する方法が提案されている。

【0005】

また、表面処理時に溶媒（例えば水、有機溶剤など）を用いる方法は、溶媒の濾過・乾燥などの工程が必要であり、乾燥時に析出する表面処理剤の偏在や粉体の凝集が起こりやすい。このため、この方法は、被覆処理をした酸化亜鉛粒子の良好な分散性を得難いという不利な点を有している。

【0006】

一方、アパレル関連用途や包装材料関連用途においては、透明性、耐候性、しなやかさ等が要求される用途が多くなり、そのような場合には紫外線遮蔽能を十分に有する薄いフィルムや細い繊維が求められている。

【0007】

しかしながら、従来の酸化亜鉛粒子は表面処理が施されていてもそれが不十分なので、光触媒活性や亜鉛イオン溶出性を抑制する効果が不十分であり、有機系素材の劣化を回避できず、実用的な耐久性が不十分であった。

【0008】

例えば、ポリエステル、ポリアミド等は成形加工温度が高いため有機系紫外線吸収剤の使用が困難であるという問題がある。そこで、無機系の紫外線吸収剤である酸化亜鉛粒子を組成物に配合しようとする、これらの樹脂は分解しやすい上、亜鉛イオンと反応し劣化しやすい性質を有するため、実用的な耐久性のある組成物が得られない。

【0009】

また、従来の酸化亜鉛粒子を配合した組成物から紡糸して得られた繊維を染色するような場合には、染色液への亜鉛イオンの溶出が避けられない、というような問題もあった。

【0010】

また、従来の被覆酸化亜鉛粒子は、粗大粒子が混在するため、それを含有する樹脂組成物から成形する際においては、マルチフィラメントのような細い繊維を成形すると糸切れが多発したり、極薄インフレーションフィルム成形ではパンクを起こしたり、テープ成形では延伸倍率が上がらなかったりした。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、光触媒作用による耐候劣化がなく、かつ、十分な紫外線遮蔽能を有する薄いフィルムや細い繊維等の成形を容易にする特定のシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を含有する粗粒の少ない粉末、それを含有する有機重合体組成物およびその成形品を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、 $5\mu\text{m}$ 以上の粗粒が 0.1 質量%以下であるシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を含有する粗粒の少ないシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末を用いることによって、熱可塑性樹脂との組合せにより、光触媒作用による耐候劣化がなく、かつ、十分な紫外線遮蔽能を有する薄いフィルムや細い繊維等を容易に成形できることを見出し、本発明に到達したのである。

【 0 0 1 3 】

即ち、本発明は、以下の発明からなる。

(1) 表面をシリカにより被覆されたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を含有する粉末であって、 $5\mu\text{m}$ 以上の粗粒が 0.1 質量%以下であるシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

(2) 表面をシリカにより被覆されたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子をさらに疎水性付与剤にて表面処理してなる表面疎水化されたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を含有する粉末であって、 $5\mu\text{m}$ 以上の粗粒が 0.1 質量%以下であるシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

(3) 疎水性付与剤が、シリコン油類、アルコキシシラン類、シランカップリング剤類及び、高級脂肪酸塩類からなる群から選ばれる1種又は2種以上の疎水性付与剤である(2)に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

(4) シリカ被覆酸化亜鉛微粒子のシリカ膜厚が $0.5\sim 100\text{nm}$ である、(1)乃至(3)のいずれか1項に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

(5) シリカ被覆酸化亜鉛微粒子の一次粒子径が $1\sim 200\text{nm}$ である(1)乃至(4)のいずれか1項に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

(6) 表面疎水化されたシリカ被覆金属酸化物微粒子の一次粒子径が $5\sim 120$

nmであり、かつシリカ膜厚が0.5～25nmである(2)または(3)に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

(7) シリカ被覆酸化亜鉛微粒子のシリカ膜の $1150\sim1250\text{ cm}^{-1}$ と $1000\sim1100\text{ cm}^{-1}$ における赤外吸収スペクトルの吸収ピーク強度の比 I ($I = I_1/I_2$: I_1 は $1150\sim1250\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度、 I_2 は $1000\sim1100\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度)が、0.2以上であり、且つシリカ膜の屈折率が1.435以上である(1)乃至(6)のいずれか1項に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

(8) シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末のテトラリン自動酸化法により測定した光触媒活性度が60Pa/分以下である(1)乃至(7)のいずれか1項に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

(9) シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末のサンセットイエロー法により測定される色素退色速度($\Delta\text{ABS}_{490}/\text{時}$)が0.1以下である(1)乃至(8)のいずれか1項に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

(10) シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末のパラソール法により測定される有機紫外線吸収剤分解速度($\Delta\text{ABS}_{340}/\text{時}$)が0.01以下である(1)乃至(9)のいずれか1項に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

(11) シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末のパラメトキシ桂皮酸エチルヘキシル法により測定される有機紫外線吸収剤分解率が5%以下である(1)乃至(10)のいずれか1項に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末。

【0014】

(12) (1)乃至(11)のいずれか1項に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末と熱可塑性樹脂を含む有機重合体組成物。

(13) (1)乃至(11)のいずれか1項に記載のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末と熱可塑性樹脂からなる有機重合体組成物。

(14) 熱可塑性樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートから選ばれたものである(12)または(13)に記載の有機重合体組成物。

【0015】

(15) (12) 乃至 (14) のいずれか 1 項に記載の有機重合体組成物を成形してなる成形体。

(16) 成形体が、繊維、糸、フィルム、テープから選ばれた成形体である (15) に記載の成形体。

【0016】

(17) 内外装建材、機械、車両内外装材、ガラス製品、家電製品、農業資材、電子機器、工具、食器、風呂用品、トイレ用品、家具、衣類、織布、不織布、布製品、革製品、紙製品、スポーツ用品、蒲団、容器、眼鏡、看板、配管、配線、金具、衛生資材、自動車用品、テントなどのアウトドア用品、ストッキング、靴下、手袋、マスクからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の物品であって、(15) または (16) に記載の成形体を具備した物品。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明における酸化亜鉛含有粉末としては、表面をシリカにより被覆されたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を含有する粉末であって、 $5\mu\text{m}$ 以上の粗粒が 0.1 質量%以下であるシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末が好ましい。また、表面をシリカにより被覆されたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子をさらに疎水性付与剤にて表面処理してなる表面疎水化されたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を含有する粉末であって、 $5\mu\text{m}$ 以上の粗粒が 0.1 質量%以下であるシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末も好ましい。

【0018】

以下、その製造方法につき具体的に説明する。

本発明のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末の原料となる表面をシリカにより被覆されたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子の製法としては特に制限はないが、例えば、国際公開 WO 98/47476 号公報に示されたような方法 (以下、[本方法] と記載する) で作ることができる。

【0019】

本方法のシリカ被覆酸化亜鉛微粒子は、少なくとも

1) 有機基およびハロゲンを含まない珪酸または前記珪酸を産生し得る前駆体、

- 2) 水、
- 3) アルカリ、
- 4) 有機溶媒、

を含有するシリカ被膜形成用組成物であって、好ましくは水／有機溶媒比が容量比で0.1～10の範囲であり、かつ珪素濃度が0.0001～5モル／リットルの範囲であるシリカ被膜形成用組成物に、一次粒子径の平均が5nm～200nmである原料酸化亜鉛粒子を接触させて酸化亜鉛粒子の表面に緻密なシリカを選択的に被覆せしめる方法により得られるシリカ被覆酸化亜鉛を用いることができる。このようにして形成されたシリカ膜は、基材の酸化亜鉛粒子の複雑な形状にも付き回りがよく、0.5nm程度の薄い被膜であっても被覆性が良好で光触媒活性を隠蔽する能力が高い。また、アルカリ金属の含有量が極めて少ないシリカ被膜とすることができるので、高温多湿雰囲気下においてもシリカ膜が溶解しないでシリカ被覆酸化亜鉛の物性が変化しないという特徴を有する。

【0020】

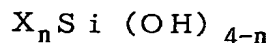
本方法において、シリカ被膜形成用組成物に用いられる珪酸とは、例えば化学大辞典（共立出版株式会社 昭和44年3月15日発行、第七刷）の『珪酸』の項に示される、オルト珪酸およびその重合体である、メタ珪酸、メソ珪酸、メソ三珪酸、メソ四珪酸等を示す。珪酸は有機基あるいはハロゲンを含まない。

【0021】

本方法の珪酸は、例えばテトラアルコキシシラン（ $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、式中Rは炭化水素基、特にC1～C6の脂肪族基）、具体的にはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン等の珪酸を産生し得る前駆体に、水、アルカリ、有機溶媒を添加、攪拌し、加水分解反応を進めることにより得ることができる。この方法は取扱いあるいは操作が容易で実用的であり好ましい。中でもテトラエトキシシランは好ましい材料である。

なお、下記式

【0022】



【 0 0 2 3 】

(式中、Xは炭化水素基、ハロゲン、水素、nは1, 2又は3の整数である。)
で表される炭化水素基、ハロゲン又は水素のような疎水性基を有する化合物は本方法で用いる珪酸を産生し得る前駆体とは異なる。従って、トリアルコキシアルキルシラン、ジアルコキシアルキルジアルキルシラン、トリアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、などは前駆体として適当ではない。

【 0 0 2 4 】

また、テトラハロゲン化シランに水、アルカリ、有機溶媒を添加し、加水分解する方法や、水ガラスにアルカリ、有機溶媒を添加する方法、または水ガラスを陽イオン交換樹脂にて処理し、アルカリ、有機溶媒を添加する方法を用いても珪酸を含む組成物を得ることができる。珪酸の原料として用いるテトラアルコキシシラン、テトラハロゲン化シランおよび水ガラスに特に制限はなく、工業用または試薬として広く一般に用いられているものでよいが、好ましくはより高純度のものが適している。また本方法におけるシリカ被膜形成用組成物には、上記珪酸の原料の未反応物を含んでいても構わない。

【 0 0 2 5 】

シリカ被膜形成用組成物中の珪酸の量には特に制限はないが、好ましくは珪素濃度として0.0001~5モル/リットルであり、より好ましくは0.001~5モル/リットルの範囲である。珪素濃度が0.0001モル/リットル未満ではシリカ被膜の形成速度が極めて遅いため実用的ではない。また珪素濃度が5モル/リットルを超えると、被膜を形成せずにシリカ粒子が組成物中に生成する場合があります。好ましくない。

【 0 0 2 6 】

珪素濃度は、珪酸の原料、例えばテトラエトキシシランの添加量より算出できるが、シリカ被膜形成用組成物の原子吸光分析により測定することもできる。測定に際しては、珪素の波長251.6nmのスペクトルを分析線とし、フレイムは、アセチレン/亜酸化窒素によるものを用いるとよい。

【 0 0 2 7 】

シリカ被膜形成用組成物に用いる水に、特に限定はないが、水中に異物粒子が

含まれると製品中に不純物として混入することがあるため、好ましくは濾過等により粒子を除去した水を用いる。

【 0 0 2 8 】

シリカ被膜形成用組成物に用いる水は、水／有機溶媒比が容量比で 0. 1 ～ 1 0 の範囲で使うことが好ましい。水／有機溶媒比が容量比でこの範囲を外れると、成膜できなかつたり、成膜速度が極端に落ちる場合がある。さらに好ましくは、水／有機溶媒比が容量比で 0. 1 ～ 0. 5 の範囲である。水／有機溶媒比が容量比で 0. 1 ～ 0. 5 の範囲においては、用いるアルカリの種類は限定されないが、水／有機溶媒比が容量比で 0. 5 以上になる場合には、アルカリ金属を含まないアルカリ、例えば、アンモニア、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム等を用いて成膜することが好ましい。

【 0 0 2 9 】

本方法において、シリカ被膜形成用組成物に用いられるアルカリとしては、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ類；炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機アルカリ塩類；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、アニリン、コリン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、グアニジン等の有機アルカリ類；蟻酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、蟻酸モノメチルアミン、酢酸ジメチルアミン、乳酸ピリジン、グアニジノ酢酸、酢酸アニリン等の有機酸アルカリ塩等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 3 0 】

これらの中でも、反応速度制御の観点から、アンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、蟻酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等が特に好ましい。シリカ被膜形成用組成物において、アルカリは上記群から選ばれる 1 種または 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

【 0 0 3 1 】

本方法のアルカリの純度に特に制限はない。工業用、あるいは試薬として広く

一般に用いられているものであればよいが、好ましくはより高純度のものが適している。

【 0 0 3 2 】

シリカ成膜速度を上げるには、被膜形成時の温度を上げることが有効である。この場合には、その被膜形成温度で揮発、分解しにくいアルカリおよび有機溶媒を選択して用いることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

本方法において被膜形成用のアルカリの添加量は、例えば炭酸ナトリウムの場合 0. 0 0 2 モル／リットル程度の微量添加でも成膜可能であるが、1 モル／リットル程度の大量の添加を行ってもかまわない。しかし、固体のアルカリを、溶解度を超える量添加すると、金属酸化物粉中に不純物として混入するため好ましくない。

【 0 0 3 4 】

また、アルカリ金属を主成分として含まないアルカリを用いることにより、アルカリ金属含有量の少ないシリカ被覆金属酸化物粒子を作製できる。中でも、成膜速度、残留物除去のしやすさ等から、アンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムが特に好ましい。

【 0 0 3 5 】

本方法においてシリカ被膜形成組成物に用いられる有機溶媒は、組成物が均一溶液を形成するものが好ましく、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン等のエーテル・アセタール類；アセトアルデヒド等のアルデヒド類；アセトン、ジアセトンアルコール、メチルエチルケトン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等の多価アルコール誘導体等を用いることができる。これらの中でも反応速度制御の観点からアルコール類を用いることが好ましく、特にエタノールが好ましい。有機溶媒としては、上記群から選択された1種または2種以上を混合して用いることができる。

【 0 0 3 6 】

シリカ被膜形成用組成物で用いられる有機溶媒の純度に特に制限はなく、工業

用、あるいは試薬として広く一般に用いられているものでよいが、好ましくはより高純度のものが適している。

【 0 0 3 7 】

シリカ被膜形成用組成物の調製には、一般的な溶液調製法が適用できる。例えば、所定の量のアルカリと水を有機溶媒に添加、攪拌した後、テトラエトキシシランを添加、攪拌する方法等が挙げられるが、これらの混合の順番は何れが先でも、被膜形成が可能である。反応制御性の点から、水とテトラエトキシシランを混合する際、双方とも有機溶媒で希釈することが好ましい。

【 0 0 3 8 】

このようにして調製したシリカ被膜形成用組成物は安定な組成物であり、酸化亜鉛のごとき金属酸化物粒子と接触させる以前には実質的に被覆、沈殿が起こらない。組成物に金属酸化物粒子を接触させることにより、金属酸化物粒子の表面へ選択的にシリカ被膜が形成される。ここでいう「選択的」とは、金属酸化物の表面においてのみシリカ析出に伴う被膜形成が進行し、溶液中における均一核生成に伴うシリカ粒子生成を引き起こさないため、化学量論的にシリカ被覆金属酸化物のシリカ膜厚およびシリカ含有量を制御することができることを意味する。

【 0 0 3 9 】

シリカ被覆酸化亜鉛微粒子の原料となる酸化亜鉛の製造法は特に制限はなく、いかなる方法でもよい。電気亜鉛地金を蒸発酸化して得られるものや、硫酸亜鉛、塩化亜鉛のような水溶性塩の水溶液を中和して得られる水酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硫化亜鉛、稼酸亜鉛等を焼成して得られるもの等、またこれらの混合物であってもかまわない。また、Fe、Co、Al、Sn、Sb等の異種元素をドーブした酸化亜鉛、更には酸化亜鉛を主成分としSi、Al、Fe、Co、Zr、Ce、Sn、Sb等より選ばれる元素の結晶性又は非結晶性酸化物を含む混結晶酸化物又は複合酸化物であってもかまわない。ただし、凝集の少ないものが2次粒子径制御の点から好ましい。

【 0 0 4 0 】

本方法に使用される原料酸化亜鉛粒子の一次粒子径は1nm～200nmが好ましく、5nm～120nmが更に好ましい。二次粒子径は0.5μm以下であ

ることが好ましい。

【 0 0 4 1 】

本方法においては、原料酸化亜鉛粒子をシリカ被膜形成用組成物に浸漬し、所定温度に保持しておくことにより該酸化亜鉛粒子の表面にシリカを選択的に被覆せしめ、シリカ膜を形成させることができる。シリカ膜の形成方法としては、シリカ被膜形成用組成物を予め調製してから原料酸化亜鉛粒子を投入し、シリカ膜を形成させる方法でもよいし、原料酸化亜鉛粒子を予め溶媒に懸濁してから他の原料成分を添加してシリカ被膜形成用組成物となし、シリカ膜を形成させる方法等でもよい。すなわち、被膜形成用組成物の原料、原料酸化亜鉛粒子を投入する順序は特に制限がなく、何れが先でもシリカ被膜の形成が可能である。

【 0 0 4 2 】

それらの方法の中でも、原料酸化亜鉛粒子、水、有機溶媒およびアルカリを含む懸濁液を調製した後、これに有機溶媒で希釈したテトラアルコキシシランを一定速度にて滴下すると、より緻密性の良好なシリカ膜を形成することができ、工業的に有用な連続プロセスを構築することができるので好ましい。

【 0 0 4 3 】

シリカ被膜は酸化亜鉛粒子表面への選択的被覆により成長するので、成膜時間を長くすれば膜厚を厚くすることができる。むろん、被膜形成用組成物中の珪酸が被膜の形成により大部分消費された場合には、成膜速度は低下するが、消費量に相当する珪酸を順次追添加することにより、連続して実用的な成膜速度でシリカ被膜の形成を行うことができる。特に、所望のシリカ膜厚に相当する珪酸を加えた被膜形成用組成物中に原料酸化亜鉛粒子を所定時間保持し、シリカ膜を形成させて珪酸を消費せしめ、生成したシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を系外に取り出した後、消費量に相当する珪酸を追添加することにより、引き続いて該組成物を次の原料酸化亜鉛粒子への被膜形成に用いることができ、経済性、生産性の高い連続プロセスを構築できる。

【 0 0 4 4 】

例えば、原料酸化亜鉛粒子、水、有機溶媒およびアルカリを含む懸濁液を調製した後、これに有機溶媒で希釈したテトラアルコキシシランを一定速度にて滴下

する方法の場合には、所望のシリカ膜厚に相当するテトラアルコキシシランを有機溶媒に希釈した液を、加水分解速度に見合った一定速度にて滴下することにより、テトラアルコキシシランが完全に消費され、所望の膜厚を有する緻密なシリカ膜を形成でき、さらに生じたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を系外に取り出すことで、未反応テトラアルコキシシランの残存のない高純度の製品を得ることができる。もちろん、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子を取り出した後の溶媒は、次の被膜形成用にリサイクル使用することができ、経済性、生産性の高いプロセスを構築することができる。

【0045】

シリカ被膜形成時の温度に特に限定はないが、好ましくは10～100℃の範囲、より好ましくは、20～50℃の範囲である。温度が高いほど成膜速度が増加するが、高過ぎると組成物中成分の揮発により、溶液組成を一定に保つことが困難になり、また温度が低すぎると、成膜速度が遅くなり実用的でない。

【0046】

また、被膜形成時のシリカ被膜形成用組成物のpHは被膜の緻密性の観点よりアルカリ性であればよい。なお、pHに依存して酸化亜鉛の溶解性が変化する場合があるので、シリカ被膜形成組成物のpHを、アルカリ添加量の調整で制御することが好ましい。ただし、その場合、アルカリ添加量の変化に伴い、例えばテトラアルコキシシランの加水分解速度が変化するので、成膜温度又は被膜形成用組成物中の水分量を適切な加水分解速度になるように調整する必要がある。

【0047】

酸化亜鉛粒子へのシリカ被膜形成後、固・液の分離を行い、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子を単離することができる。単離の方法は、濾過、遠心沈降、遠心分離等の一般的な分離法を用いることができる。

【0048】

固・液分離後に乾燥を行うことにより、水分含有量の低いシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を得ることができる。乾燥方法は自然乾燥、温風乾燥、真空乾燥、スプレードライ等の一般的な乾燥法を用いることができる。本方法のシリカ被覆酸化亜鉛微粒子は特に焼成する必要がないが、必要に応じて焼成して用いることも可能

である。

【0049】

本方法で得られるシリカ被覆酸化亜鉛微粒子のシリカ被膜は緻密で実用的なシリカ被膜である。本方法において、「緻密」とは、形成されたシリカ膜が高密度であり、均一でピンホールや亀裂がないことを意味し、また「実用的」とは、シリカと基材である酸化亜鉛との結合（ $-Si-O-Zn-$ 結合）が強固で、被膜の剥離等が起こらず、シリカ被覆酸化亜鉛の物性が変化しにくいことを意味するものである。

【0050】

本方法のシリカ被覆酸化亜鉛微粒子は、さらに疎水性付与剤にて表面処理してなる表面疎水化されたシリカ被覆酸化亜鉛であることが好ましい。

【0051】

シリカ被覆酸化亜鉛を疎水性付与剤で表面処理する方法は、公知の方法が使用できる。本方法では、例えば、シリカ被覆酸化亜鉛粒子を乾式法あるいはスプレー法を用い直接疎水化することもできる。乾式法では、V型混合機、ヘンシェルミキサー等の混合機で攪拌されている前記のシリカ被覆超微粒子混晶酸化物粒子に、疎水性付与剤あるいは疎水性付与剤の有機溶媒溶液をスプレー等の方法で添加し、さらに混合を続け、粉体の表面に均一に付着させ、乾燥し、さらに必要があれば、強固に付着させるために加熱する方法を用いることができる。また、スプレー法では、高温にしたシリカ被覆酸化亜鉛粒子に疎水性付与剤又はその溶液をスプレーし、表面を被覆する方法を用いることができる。

【0052】

湿式法では、水又は有機溶媒又は混合溶媒にシリカ被覆超微粒子混晶酸化物を分散した液に疎水性付与剤、またはその溶液及び反応触媒等を加え、さらに攪拌した後、表面処理を行う方法を用いることができる。この場合、固・液分離後に乾燥を行うことにより、表面疎水化されたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子粉末を得ることができる。乾燥方法は自然乾燥、温風乾燥、真空乾燥、スプレードライ等の一般的な乾燥法を用いることができる。

【0053】

前記のシリカ被覆酸化亜鉛微粒子粉末や表面疎水化されたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子粉末は、乾燥や焼成によって粒子の凝集が起きるので、粗大粒子を低減する工程が必要となる。粗大粒子を低減する方法としては、乾式の分級が好ましい。例えば、日清エンジニアリング株式会社製のターボクラシファイアなどを用いて精密分級することができる。ジェットミルのような強粉碎は、凝集粒子を低減することにおいては有効であるが、粉碎によって、シリカ被覆が一部破壊されたり、粗大酸化亜鉛の表面処理品の粉碎による新生面（酸化亜鉛表面）が出現したりして、それを含有する有機重合体組成物の成形性や耐候性を劣化させるので好ましくない。また、溶媒を用いる湿式の静置分級だと、分級後の固液分離・乾燥工程において再凝集を起こすので、好ましくない。

【 0 0 5 4 】

本方法に用いられる疎水性付与剤は、特に限定されないが、例えば、ロウ、高級脂肪酸トリグリセライド、高級脂肪酸、高級脂肪酸多価金属塩、高級脂肪族硫酸化物の多価金属塩等の高級脂肪酸、高級アルコールまたはそれらの誘導体、パーフロロ化または部分フッ素化した高級脂肪酸及び高級アルコール等の有機フッ素化合物、シリコーン油類、有機アルコキシシラン類、有機クロロシラン類、及びシラザン類等の有機珪素化合物が使用できる。高級脂肪酸多価金属塩、シリコーン油、シランカップリング剤、アルコキシシラン類が好ましく用いられる。

【 0 0 5 5 】

本方法に用いられるシリコーン油類としては、特に制限はないが、ジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン及び環状ポリジメチルシロキサンが挙げられる。また、アルキル変性、ポリエーテル変性、アミノ変性、メルカプト変性、エポキシ変性、フッ素変性等の変性シリコーン油を用いても良い。

【 0 0 5 6 】

本方法に用いられるクロロシラン類としては、特に制限はないが、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、トリフェニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、ジフェニルジクロロシ

ラン、メチルフェニルジクロロシラン及びフェニルトリクロロシランが挙げられる。

【0057】

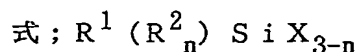
本方法に用いられるシラザン類としては、特に制限はないが、ヘキサメチルジシラザン、N, N' -ビス（トリメチルシリル）ウレア、N-トリメチルシリルアセトアミド、ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリメチルシリルアミン及びトリメチルシリルイミダゾールが挙げられる。

【0058】

本方法に用いられる有機アルコキシシラン類としては、特に制限はないが、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン及び γ -クロロプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤及びメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン及びジフェニルジエトキシシランが挙げられる。また、パーフルオロ化あるいは部分フルオロ化されたアルキル基を有するアルコキシシランも用いることが出来る。

【0059】

特に、下式で表されるアルキルアルコキシシランが、好ましく用いられる。



【 0 0 6 0 】

(式中 R^1 は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基またはフェニル基、 R^2 は水素基または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基またはフェニル基、 X は炭素数 1 ～ 4 のアルコキシル基、 n は 0 ～ 2 の整数である。)

【 0 0 6 1 】

疎水性付与剤の被覆量は、該疎水性付与剤が原料のシリカ被覆酸化亜鉛粒子の表面を完全に被覆できる最小被覆量以上であればよい。この量は、下式

【 0 0 6 2 】

最小被覆量 (g) =

$$\frac{\text{シリカ被覆超微粒子混晶酸化物の質量 (g)} \times \text{比表面積 (m}^2/\text{g)}}{\text{疎水性付与剤の最小被覆面積 (m}^2\text{)}}$$

【 0 0 6 3 】

によって算出することができる。疎水性付与剤の添加量が過多になるとシリカ被覆超微粒子混晶酸化物粒子の表面以外に析出する分が増えるので、経済的でない。疎水性付与剤の分子量、シリカ被覆超微粒子混晶酸化物粒子の比表面積に依存するので一概には決められないが、通常、シリカ被覆超微粒子混晶酸化物粒子に対して 0.1 ～ 30 質量% 以下が好ましく、さらに好ましくは 1 ～ 20 質量% 以下である。0.1 質量% 以下では十分な疎水性が得られない点で好ましくない。また 30 質量% 以上では、十分な疎水性が得られるが、単位重量当たりの酸化亜鉛含有量の減少により紫外線遮蔽能の低下を来してしまうため好ましくない。

【 0 0 6 4 】

本方法に用いられるシリカ被覆酸化亜鉛微粒子のシリカ膜厚は 0.5 ～ 100 nm、好ましくは 1.0 ～ 50 nm、より好ましくは 1.5 ～ 25 nm である。シリカ膜厚が 0.5 nm 以下では、十分な光触媒活性の隠蔽効果が得られず、安定性を有する有機重合体組成物、成形体、構造体を得られない場合があるため好ましくない。また、100 nm を越えると十分な紫外線遮蔽能を持つ有機重合体組成物、成形体、構造体を得られない場合があるので好ましくない。なお、シリカ膜厚は透過型電子顕微鏡像より求めたものである。

【 0 0 6 5 】

本方法のシリカ被覆酸化亜鉛微粒子は、一次粒子径が1~200nm、好ましくは5~120nmである。一次粒子径が上記範囲を外れると、高い紫外線遮蔽能を合わせ持つ有機重合体組成物、成形体、構造体を得られない場合があるため好ましくない。

【0066】

なお、本方法でいう「一次粒子」は、久保輝一郎他編『粉体』p56~66, 1979年発行により定義されているものをいう。

【0067】

上記の方法で得られるシリカ被覆酸化亜鉛微粒子は、 $1150\sim1250\text{ cm}^{-1}$ と $1000\sim1100\text{ cm}^{-1}$ における赤外吸収スペクトルの吸収ピークの吸光度の比 I ($I = I_1/I_2$: I_1 は $1150\sim1250\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度(吸光度)、 I_2 は $1000\sim1100\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度でありベースラインを差し引いた値である)が0.2以上、好ましくは0.3以上、さらに好ましくは0.4以上である。シリカ被覆酸化亜鉛のシリカ膜の透過赤外吸収スペクトルは、KBr粉末法を用いて測定することができる。

【0068】

通常、ゾルゲル法等で焼成して得られる、あるいはCVD法で得られるシリカ被膜は、 $1150\sim1250\text{ cm}^{-1}$ と $1000\sim1100\text{ cm}^{-1}$ における赤外吸収スペクトルの吸収ピーク強度の比 I が一般に0.2未満である。そして、 I の値は一般に焼成により、化学結合あるいは官能基が変化し、シリカ膜の親水性、吸油性の特性が変化することが知られている。

【0069】

本方法のシリカ被覆酸化亜鉛微粒子のシリカ層の屈折率は1.435以上であることが好ましく、1.440以上が更に好ましい。屈折率が1.435未満であると緻密性が低くなり、好ましくない。また、通常のゾルゲル法で焼成をしないで得られるシリカ膜は、屈折率が1.435未満であり、緻密性が低く実用的ではない。ここで、一般にシリカ膜の緻密性と屈折率は正の相関があるとされている。(例えば、C. JEFFERY BRINKER, SOL-GEL SCIENCE, 581~583, ACADEMIC PRESS (1990))

本方法において、「緻密」とは、形成されたシリカ膜が高密度であり、均一でピンホールや亀裂がないことを意味し、また「実用的」とは、シリカと基材である酸化亜鉛との結合（ $-Si-O-Zn-$ 結合）が強固で、被膜の剥離等が起こらず、シリカ被覆酸化亜鉛の物性が変化しにくいことを意味するものである。

【0070】

屈折率は、シリカ被覆酸化亜鉛を合成する際にシリカ被膜形成用組成物中に同時に浸漬したシリコンウエハー上に形成されるシリカ膜を用いて測定する。すなわち、このシリコンウエハーには、酸化亜鉛粒子上と同じシリカ被膜が形成されていると考えられる。シリコンウエハー上のシリカ膜の屈折率は、エリプソメーター（ULVAC社製；LASER ELLIPSOMETER ESM-1A）により測定できる。

【0071】

本方法のシリカ被覆酸化亜鉛微粒子のテトラリン自動酸化法による光触媒活性度（すなわち初期酸素消費量）は、 $60\text{ pa}/\text{分}$ 以下、好ましくは、 $50\text{ Pa}/\text{分}$ 以下である。テトラリン自動酸化法による光触媒活性度が $60\text{ pa}/\text{分}$ を超えると十分な光触媒活性の抑制効果が得られず、十分な耐久性が得られない場合があるため好ましくない。

【0072】

テトラリン自動酸化法は「清野学著、酸化チタン—物性と応用技術、技報堂出版、p. 196-197、1991年」に記載されている。測定条件は、温度 40°C 、テトラリン 20 ml 、酸化亜鉛 0.02 g である。

【0073】

本方法におけるシリカ被覆酸化亜鉛微粒子の光触媒活性度は、実施例に記載されたサンセットイエロー法による色素退色速度、パラソール1789法、パラメトキシ桂皮酸エチルヘキシル法により測定される。

【0074】

本方法のシリカ被覆酸化亜鉛微粒子のサンセットイエロー法により測定される色素退色速度（ $\Delta\text{ABS}490/\text{時}$ ）は、 0.1 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 0.05 以下である。色素退色速度が 0.1 を超えると、光触媒

活性の抑制効果が十分でなく、十分な耐久性が得られない場合がある。

【0075】

本方法におけるシリカ被覆酸化亜鉛微粒子のパラソール1789法により測定される有機系紫外線吸収剤（＝パラソール1789）の分解速度は、好ましくは0.02以下、さらに好ましくは0.01以下である。パラソール1789法により測定される有機系紫外線吸収剤の分解速度が0.02を超えると、光触媒活性の抑制効果が十分でなく、十分な耐久性が得られない場合があるため好ましくない。

【0076】

本方法におけるシリカ被覆酸化亜鉛のパラメトキシ桂皮酸エチルヘキシル法により測定される有機紫外線吸収剤（＝パラメトキシ桂皮酸エチルヘキシル）分解率は、好ましくは5%以下、さらに好ましくは3%以下である。パラメトキシ桂皮酸エチルヘキシル法により測定される有機紫外線吸収剤分解率が5%を超えると、光触媒活性の抑制効果が十分でなく、十分な耐久性が得られない場合があるため好ましくない。

【0077】

また、シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末の、5 μ m以上の粗粒の含有量は次のように測定することができる。

【0078】

試料が、表面をシリカにより被覆されたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を含有する粉末である場合には、試料20gを正確に秤量し、室温の純水1800mlにいい、よく攪拌する。ここに分散剤、たとえばヘキサメタリン酸ソーダ10%水溶液を、適量（10ml）添加し、攪拌した後、10分間の超音波分散を行う。超音波分散はたとえば株式会社日本精機製作所製超音波ホモジナイザー（型式 US-300T 出力300W 発信周波数20kHz）などを用いることができる。この後、該懸濁液を横浜理化株式会社製極微粉分級機（型式 PS-80）にセットした目開き5 μ mの高精度マイクロメッシュシーブ上にあげ、該装置に組み込まれた超音波振動器、電磁振動器、および吸引ポンプにより湿式精密分級を実施する。分級終了後、シーブ上の粉体を洗ビンの水を噴射することで集め、

ガラス容器に純水と共に入れる。これを 1 1 0℃乾燥器にいれ、水分を蒸発させたのち、残った残さを集め、秤量する。もとの試料 2 0 g 中に占める残さの割合が 5 μ m 以上の粗粒となる。

【 0 0 7 9 】

試料が、表面をシリカにより被覆されたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子をさらに疎水性付与剤にて表面処理してなる表面疎水化されたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を含有する粉末である場合には、湿式精密分級を上記分級操作において、分散剤以外の溶媒を水から、水とメタノールの等容量混合溶媒に変えることによって実施できる。分級終了後、シープ上の粉体を風乾後、1 1 0℃乾燥器にいれ、残った残さを集め、秤量する。もとの試料 2 0 g 中に占める残さの割合が 5 μ m 以上の粗粒となる。

【 0 0 8 0 】

このようにして得られたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を含有する粉末の、5 μ m 以上の粗粒の含有量は 0. 1 質量% 以下であることが好ましい。さらに好ましくは、0. 0 5 質量% 以下である。

【 0 0 8 1 】

5 μ m 以上の粗粒の含有量が 0. 1 質量% を越えると、例えば、実質的に紫外線遮蔽効果を顕現させる配合量で、マルチフィラメントのような細い繊維を成形する際に糸切れが多発したり、極薄インフレーションフィルム成形ではバンクを起こしたり、テープ成形では延伸倍率が上がらなかったりする。

【 0 0 8 2 】

上述のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末を使用することにより、熱可塑性樹脂との組合せにより、光触媒作用による耐候劣化がなく、かつ、十分な紫外線遮蔽能を有する薄いフィルムや細い糸等を容易に成形することができる。

【 0 0 8 3 】

本発明のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末は、熱可塑性樹脂と混合して有機重合体組成物を得ることができる。熱可塑性樹脂は特に制限されるものではないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、AS 樹脂、ABS 樹脂、AES 樹脂、ポリ塩化ビニリデン、メタクリル樹

脂、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアリルエステル、ポリイミド、ポリアセタール、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルオキシド、ポリフェニレンスルフィド等が挙げられる。有機重合体組成物中のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末の含有量は、一般に0.01～80質量%であり、0.1～50質量%が好ましく、1～20質量%が特に好ましい。また、マスターバッチとしては一般に1～80質量%であり、10～40質量%が好ましい。

【0084】

熱可塑性樹脂には、必要に応じて、抗酸化剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、炭酸カルシウム、タルク等の充填剤、可塑剤、安定剤、発泡剤、膨張剤、導電性粉末、導電性短繊維、消臭剤、軟化剤、増粘剤、粘度降下剤、希釈剤、撥水剤、撥油剤、架橋剤、硬化剤等の通常使用される添加剤、着色剤や蛍光剤を添加することができる。

【0085】

ただし、薄いフィルムや細い繊維等の用途には、これらの添加剤、着色剤、蛍光剤は粗大粒子や粗大繊維を含まないことが好ましい。これらの添加剤、着色剤や蛍光剤等は熱可塑性樹脂に練り込んでもよいし、成形加工時に添加して成形してもよい。

【0086】

シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末と熱可塑性樹脂とからなる有機重合体組成物は、シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末と熱可塑性樹脂とを混合してえられる。ただし、シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末は微粉であるため、シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末と熱可塑性樹脂とを単に混合するだけではなく、混練して均一性を高めることが好ましい。添加剤、着色剤や蛍光剤等は、混合時や混練時に添加して練りこむことができる。

【0087】

シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末と熱可塑性樹脂との混合は、例えばV型混合機、ヘンシェルミキサーのような混合機を用いることができる。また、混練りは、バンバリーミキサーのようなバッチ式混練機、単軸押出機、二軸押出機、連続ミキ

サーのような連続混練機を用いることができる。

【 0 0 8 8 】

シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末と熱可塑性樹脂とからなる有機重合体組成物は、単独で使用することもできるが、希釈用熱可塑性樹脂にマスターバッチとして添加して使用することもできる。

【 0 0 8 9 】

係る希釈用熱可塑性樹脂としては、特に制限されるものではないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、A S 樹脂、A B S 樹脂、A E S 樹脂、ポリ塩化ビニリデン、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアリルエステル、ポリイミド、ポリアセタール、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルオキシド、ポリフェニレンスルフィド等が挙げられる。

【 0 0 9 0 】

本発明の有機重合体組成物は、単独又はマスターバッチとして、射出成形、中空成形、押出成形、カレンダー成形、流動成形、圧縮成形、メルトブローン法、スパンボンド法等の熱可塑性樹脂に通常使用される成形方法に使用することができ、繊維、糸、フィルム、シート、テープ、射出成形品等の型物製品、中空糸、パイプ、瓶等の中空体等の成形体が製造できる。また、真空成形、圧空成形、積層成形等の熱可塑性樹脂に通常使用される二次成形方法によっても成形体が製造できる。

【 0 0 9 1 】

本発明の有機重合体組成物からなる繊維、糸、フィルム、シート、テープ、射出成形体等の型物製品、中空糸、パイプ、瓶等の中空体等の成形体は、厚い成形体から薄い成形体、太い成形体から細い成形体まで特に制限はない。しかし、本発明の有機重合体組成物は、特に、通常は得にくい、薄い成形体、細い成形体を製造できることに特徴があり、細い繊維や糸、薄いフィルムやテープ等の製造に最適である。

【 0 0 9 2 】

これらの成形体は、単層構造でも多層構造でもよく、多層構造の場合は、本発

明の有機重合体組成物からなる層を表面に設けた成形体が、紫外線遮蔽能の効率がよい。

【0093】

本発明の有機重合体組成物を単独又はマスターバッチとして各種成形に用いた場合の成形性に対して、小型押出機における成形性を指標として用いることができる。例えば、有機重合体組成物マスターバッチについて、東洋精機（株）製ラボプラストミルを用いて、混練り開始直後の樹脂圧に対して一定量押出したときの樹脂圧上昇は、ラボプラストミルにおける成形性を表すだけではなく、有機重合体組成物マスターバッチをそのまま、または希釈用熱可塑性樹脂で希釈して、インフレーションフィルム成形のような薄いフィルムを成形するときや、マルチフィラメント成形のような細い繊維を成形したときの成形性の指標ともなる。有機重合体組成物マスターバッチの混練樹脂圧の上昇が低いと、ラボプラストミルにおける有機重合体組成物マスターバッチの成形性が良好であるばかりでなく、薄いフィルム成形においてはパンク発生などが抑制され、細い繊維等の成形においては糸切れ等が抑制され、良好な成形性を得ることができる。

【0094】

例えば、熱可塑性樹脂がポリプロピレンである有機重合体組成物マスターバッチの場合、100/630/100/80/60メッシュのスクリーンをつけたフルフライト型20mmφ押出機を45rpmの回転数で、230（入口）-230-230-230℃の温度条件で押出したとき、混練り開始直後の樹脂圧に対して有機重合体組成物マスターバッチを3kg押出したときの樹脂圧上昇は、5MPa以下が好ましく、3MPa以下が更に好ましい。

【0095】

また、熱可塑性樹脂がポリアミドである有機重合体組成物マスターバッチの場合、100/630/100/80/60メッシュのスクリーンをつけたフルフライト型20mmφ押出機を45rpmの回転数で、270（入口）-270-270-270℃の温度条件で押出したとき、混練り開始直後の樹脂圧に対して有機重合体組成物マスターバッチを3kg押出したときの樹脂圧上昇は、10MPa以下が好ましく、5MPa以下が更に好ましい。

【 0 0 9 6 】

本発明の有機重合体組成物からなる繊維、糸、フィルム、シート、テープ、射出成形体等の型物製品、中空糸、パイプ、瓶等の中空体等、なかでも繊維、フィルム、シート又はテープは、単独に使用されるほかに、他の熱可塑性樹脂と共押し成形したり、基材と一体成形したり、基材の表面に貼付して、有機重合体組成物からなる表面層と基材とからなる多層構造体を形成させることができる。フィルム、シート又はテープの厚さは、特に限定されるものではなく、その用途によって適宜選定されるが、一般に0.0005～5.0mm、好ましくは0.001～1.0mm、特に好ましくは0.001～0.1mmである。また、繊維の太さも特に限定されるものではなく、その用途によって適宜選定されるが、一般に1～500デニール、好ましくは1～100、特に好ましくは1～50デニールである。

【 0 0 9 7 】

本発明の有機重合体組成物からなる繊維、フィルム、糸、シート、テープ、射出成形体等の型物製品、中空糸、パイプ、瓶等の中空体等、なかでも繊維、フィルム、シート又はテープは、接着剤を介して基材表面に貼付することができる。接着剤としては、ウレタン系、アクリル系、ポリビニルアルコール系、酢酸ビニル系などの接着剤が使用できる。また、本発明の有機重合体組成物からなる繊維、糸、フィルム、シート、テープ、射出成形体等の型物製品、中空糸、パイプ、瓶等の中空体等、なかでも繊維、フィルム、シート又はテープは接着層を介して、剥離可能な保護フィルムを設けることもできる。保護フィルムとしては、シリコン樹脂を離型層として積層したコート紙、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム等を使用することができる。このように接着層と保護フィルムとを設けた構造とすることにより、保護フィルムを剥離して任意の基材表面に貼付することができる。

【 0 0 9 8 】

上記本発明の有機重合体組成物からなる繊維、糸、フィルム、シート、テープ、射出成形体等の型物製品、中空糸、パイプ、瓶等の中空体等、なかでも繊維、フィルム、シート又はテープには、絵柄印刷や凹凸模様のエンボス加工を施した

り、立体形状とすることもできる。

【 0 0 9 9 】

基材の材質や形状は、その表面に紫外線遮蔽能を形成できるものであれば、特に制限はない。基材の材質としては、例えば、鉄、アルミニウム、銅等の金属、ガラス、陶磁器等のセラミックス、石膏、珪酸カルシウム、セメント等の無機材料、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリアミド、アクリル樹脂、ABS樹脂、ポリスチレン、フェノール樹脂、FRP等のプラスチック、木材、合板、紙類などの有機材料、ガラス繊維、炭素繊維、ポリエステル繊維等の繊維等が用いられる。本発明の有機重合体組成物からなる繊維、糸、フィルム、シート、テープ、射出成形体等の型物製品、中空糸、パイプ、瓶等の中空体等の多層構造体を形成させることができる。基材の形状としては、フィルム、シート、板、繊維、織布、不織布、立体形状等任意であり、大きさについても、特に限定されない。

【 0 1 0 0 】

以上に述べた成形体や多層構造体は、それ単独で用いてもよく、他の構造体の一部に具備させてもよい。このような構造体としては、特に限定されるものではなく、例えば、金属、コンクリート、ガラス、陶器等の無機物から構成されるものでも良く、紙、プラスチック、木材、皮等の有機物から構成されるものでも良く、あるいは、それらを組み合わせたものであっても良い。これらの物品例としては、例えば、包装材料、建材、機械、車両、ガラス製品、家電製品、農業資材、電子機器、工具、食器、風呂用品、トイレ用品、家具、衣類、布製品、繊維、革製品、紙製品、スポーツ用品、蒲団、容器、眼鏡、看板、配管、配線、金具、衛生資材、自動車用品、テント、ストッキング、靴下、手袋、マスク等が挙げられる。

【 0 1 0 1 】

【実施例】

以下に実施例、比較例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

以下の実施例、比較例において、下記の評価を行った。

【0102】

(シリカ膜厚測定)

シリカ被膜酸化亜鉛微粒子を透過型電子顕微鏡（日本電子（株）製 JEM2010、加速電圧 200 V）により観察し、粒子表面のシリカ被膜（基材に対して、基材を覆うように認められる、薄いコントラストを有する膜部）の厚み観察によって測定した。

【0103】

(平均一次粒子径)

シリカ被膜酸化亜鉛微粒子を透過型電子顕微鏡（日本電子（株）製 JEM2010、加速電圧 200 V）により観察し、粒子 100 個を任意に抽出し、各粒子の粒子径を測定し、平均粒子径を算出した。

【0104】

(IR スペクトル測定)

シリカ被膜酸化亜鉛微粒子のシリカ膜の透過赤外吸収スペクトル（日本分光（株）製 FT-IR-8000）は、KBr 法（発光粒子と KBr の各粉体の混合比は、発光粒子/KBr 質量比が 1/32）を用いて測定した。1150~1250 cm^{-1} と 1000~1100 cm^{-1} における赤外吸収スペクトルの透過率より吸収ピークの吸光度を算出し、吸収ピーク強度の比 I ($I = I_1/I_2$: I_1 は 1150~1250 cm^{-1} の吸収ピークの吸光度、 I_2 は 1000~1100 cm^{-1} の吸収ピークの吸光度) を求める。

【0105】

(屈折率測定)

シリカ被膜酸化亜鉛微粒子を合成する際に系内に浸漬したシリコンウエハー上に形成されるシリカ膜を用いて、エリプソメーター（ULVAC 社製; LASSER ELLIPSOMETER ESM-1A）により測定した。

【0106】

(テトラリン自動酸化法)

「清野学著、酸化チタン—物性と応用技術、技報堂出版、p. 196-197、1991 年」に記載されている。測定条件は、温度 40℃、テトラリン 20 m

1、酸化亜鉛 0.02 g である。

【0107】

(色素退色速度の測定・サンセットイエロー法)

得られたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子と未被覆酸化亜鉛粒子（原料酸化亜鉛粒子）及び市販酸化亜鉛（ZnO 350、住友大阪セメント（株）製）を被験物質としてサンセットイエロー法により色素退色速度を測定した。

【0108】

まず、色素であるサンセットイエロー FCF（和光純薬株式会社製）を 98 質量%グリセリンに色素濃度が 0.02 質量%となるように溶解した。被験物質を 0.067 質量%となるように分散させ、該分散液に紫外線照射（紫外線強度 1.65 mW/cm^2 ）した。光路長 1 mm でサンセットイエロー FCF の最大吸収波長である 490 nm の吸光度を経時的に分光光度計（SHIMADZU 社製 UV-160）で測定し、該吸光度減少速度と空試験（酸化亜鉛の添加無し）での吸光度減少速度の差（ $\Delta \text{ABS}_{490}/\text{時}$ ）を計算した。

【0109】

(有機系紫外線吸収剤の分解速度の測定・パラソール 1789 法)

得られたシリカ被覆酸化亜鉛と未被覆酸化亜鉛（原料酸化亜鉛粒子）及び市販酸化亜鉛（ZnO 350、住友大阪セメント（株）製）を被験物質として有機系紫外線吸収剤であるパラソール 1789 の分解速度を測定した。

【0110】

すなわち、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン（パラソール 1789）のポリエチレングリコール 300 溶液（パラソール 1789 濃度として 0.045 質量%）に被験物質を分散させ、各々 1 質量%のスラリーとした。スラリー 1.2 g をガラス容器に入れ、10 時間紫外線照射（ 1.65 mW/cm^2 ）した後、1 g を分取し、イソプロピルアルコール 2 mL、ヘキサン 2 mL、蒸留水 3 mL を順次添加した。攪拌してヘキサン相にパラソール 1789 を抽出し、ヘキサン相の光路長 1 mm での吸光度（340 nm）を分光光度計（SHIMADZU 社製 UV-160）で測定した。340 nm の吸光度減少速度と空試験（酸化亜鉛の添加無し）での吸光度減少速度の差（ $\Delta \text{ABS}_{340}/\text{時}$ ）

) を求めた。

【0111】

(有機系紫外線吸収剤の分解率の測定・パラメトキシ桂皮酸エチルヘキシル法)

得られたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子と未被覆酸化亜鉛(原料酸化亜鉛粒子)及び市販酸化亜鉛(ZnO 350、住友大阪セメント(株)製)を被験物質として有機系紫外線吸収剤であるパラメトキシ桂皮酸エチルヘキシルの分解率を測定した。

【0112】

すなわち、パラメトキシ桂皮酸2-エチルヘキシルのポリエチレングリコール300溶液(パラメトキシ桂皮酸2-エチルヘキシル濃度として0.05質量%)に被験物質を分散させ、各々0.33質量%のスラリーとした。スラリー1.2gをガラス容器に入れ、90分間紫外線照射(1.65 mW/cm^2)した後、1gを分取し、イソプロピルアルコール2mL、ヘキサン2mL、蒸留水3mLを順次添加した。攪拌してヘキサン相にパラメトキシ桂皮酸2-エチルヘキシルを抽出し、ヘキサン相の光路長1mmでの吸光度(300nm)を分光光度計(SHIMADZU社製UV-160)で測定した。300nmの吸光度減少度と空試験(酸化亜鉛の添加無し)での吸光度減少度の差よりパラメトキシ桂皮酸2-エチルヘキシルの分解率を求めた。

【0113】

(亜鉛の溶出性試験)

シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末の、亜鉛イオンの水への溶出性を以下のように評価した。

亜鉛イオンの溶出量はシリカ被覆酸化亜鉛(表面疎水化品含む)及び未被覆酸化亜鉛を各種pH溶液に5質量%にて分散し、25℃にて3時間攪拌した後、分散液を遠心分離沈降し、その上澄み中の亜鉛イオン量を原子吸光分光光度計(Z-8200、(株)日立製作所製)にて測定した。

【0114】

(5 μm 以上の粗粒の含有量)

試料が、表面をシリカにより被覆されたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を含有する

粉末である場合には、試料 20 g を正確に秤量し、室温の純水 1800 ml にいれ、よく攪拌する。ここに分散剤、たとえばヘキサメタリン酸ソーダ 10% 水溶液を、適量 (10 ml) 添加し、攪拌した後、10 分間の超音波分散を行う。超音波分散はたとえば株式会社日本精機製作所製超音波ホモジナイザー (型式 US-300T 出力 300 W 発信周波数 20 kHz) などを用いることができる。この後、該懸濁液を横浜理化株式会社製極微粉分級機 (型式 PS-80) にセットした目開き 5 μ m の高精度マイクロメッシュシープ上にあげ、該装置に組み込まれた超音波振動器、電磁振動器、および吸引ポンプにより湿式精密分級を実施する。分級終了後、シープ上の粉体を洗ビンの水を噴射することで集め、ガラス容器に純水と共に入れる。これを 110℃ 乾燥器にいれ、水分を蒸発させたのち、残った残さを集め、秤量する。もとの試料 20 g 中に占める残さの割合が 5 μ m 以上の粗粒となる。

【0115】

試料が、表面をシリカにより被覆されたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子をさらに疎水性付与剤にて表面処理してなる表面疎水化されたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を含有する粉末である場合には、湿式精密分級を上記分級操作において、分散剤以外の溶媒を水から、水とメタノールの等容量混合溶媒に変えることによって実施できる。分級終了後、シープ上の粉体を風乾後、110℃ 乾燥器にいれ、残った残さを集め、秤量する。もとの試料 20 g 中に占める残さの割合が 5 μ m 以上の粗粒となる。

【0116】

(混練樹脂圧)

シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末と熱可塑性樹脂とからなる各種有機重合体組成物マスターバッチについて、混練樹脂圧を東洋精機 (株) 製ラボプラストミルを用いて測定し、成形性を評価した。ラボプラストミルの混練条件は、100/630/100/80/60 メッシュのスクリーンをつけたフルフライト型 20 mm ϕ 押出機を 45 rpm の回転数で、樹脂の種類に合わせて温度条件を揃えた。混練開始直後の樹脂圧に対して有機重合体組成物マスターバッチを 3 kg 押出したときの樹脂圧上昇によって成形性を評価した。

【 0 1 1 7 】

(光触媒作用による耐候劣化抑制)

シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末を 2 0 % 含有する有機重合体組成物マスターバッチを、シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末が 1 % になるように希釈樹脂に添加し、(株)中央機械製作所製 2 5 m m T - ダイフィルム成形機にて厚さ 1 0 0 μ m のフィルムを得た。

【 0 1 1 8 】

このフィルムをスガ試験機(株)製のサンシャインスーパーロングライフウェザーメーター W E L - S U N - H C H 型に 1 8 0 時間かけて、光触媒作用による耐候劣化試験を行った。

【 0 1 1 9 】

光触媒作用による耐候劣化の評価は、サンシャインスーパーロングライフウェザーメーターにかける前後のフィルムのヘイズを(株)村上色彩技術研究所製の反射・透過率計 H R - 1 0 0 型により測定し、ヘイズの変化によって行った。ヘイズの変化が小さい方が光触媒作用による耐候劣化が抑制されている、と判断できる。

【 0 1 2 0 】

実施例 1 :

5 0 L 反応器に脱イオン水 1 8 . 2 5 L、エタノール(純正化学株式会社製) 2 2 . 8 L および 2 5 質量%アンモニア水 1 2 4 m L (大盛化工社製)を混合し、その中に原料酸化亜鉛粒子(昭和タイタニウム株式会社製高純度酸化亜鉛 U F Z - 4 0 ; 一次粒子径 2 7 n m) 1 . 7 4 K g を分散させ、懸濁液 A を調製した。次に、テトラエトキシシラン(G E 東芝シリコーン製) 1 . 6 2 L、エタノール 1 . 2 6 L を混合し、溶液 B を調製した。

【 0 1 2 1 】

攪拌している懸濁液 A に、溶液 B を 9 時間かけて一定速度で加えた後、1 2 時間熟成した。成膜、熟成は 4 5 $^{\circ}$ C にて行った。その後、固形分を遠心濾過にて分離し、5 0 $^{\circ}$ C で 1 2 時間真空乾燥し、さらに 8 0 $^{\circ}$ C で 1 2 時間温風乾燥した。ついでジェットミルにより解砕することによりシリカ被膜酸化亜鉛微粒子を得た。

【0122】

KBr法により、得られたシリカ被覆酸化亜鉛の透過赤外吸収スペクトルを測定したところ、 $1000\sim1200\text{ cm}^{-1}$ にSi-O-Si伸縮振動由来の吸収が観測され、 $2800\sim3000\text{ cm}^{-1}$ にC-H伸縮振動由来の吸収は観測されず、生成した被膜はシリカであると同定された。

【0123】

さらに、一次粒子径、シリカ膜厚、赤外吸収スペクトルの吸収ピーク強度の比I、シリカ膜の屈折率、テトラリン自動酸化法による光触媒活性度等を測定した。結果を表1に示す。

【0124】

シリカ被覆酸化亜鉛微粒子のテトラリン自動酸化法による色素退色速度は0.1 ($\Delta\text{ABS}_{490}/\text{時}$) 以下であり、未被覆品および市販酸化亜鉛に比較し、色素の分解が低く抑えられていた。

【0125】

シリカ被覆酸化亜鉛微粒子のパラソール1789法による有機系紫外線吸収剤の分解速度は0.02 ($\Delta\text{ABS}_{340}/\text{時}$) 以下であり、未被覆品および市販酸化亜鉛に比べ紫外線吸収剤の分解性が顕著に低かった。

【0126】

シリカ被覆酸化亜鉛微粒子の分解率は5%以下であり、未被覆品および市販酸化亜鉛に比べ紫外線吸収剤の分解性が低かった。

【0127】

【表1】

測定項目	測定値
一次粒子径 (nm)	27
シリカ膜厚 (nm)	3
赤外吸収ピーク強度比 I 値	0.45
シリカ膜の屈折率	1.443
テトラリン自動酸化活性 (Pa/分)	39
サンセットイエロー色素退色速度 (Δ ABS ₄₉₀ /時)	0
パラソール1789法分解速度 (Δ ABS ₃₄₀ /時)	0.002
パラメトキシ桂皮酸エチルヘキシル法分解率 (%)	0.5

【0128】

また、シリカ被覆酸化亜鉛97質量部にジメチルポリシロキサン (KF96-100CS 信越化学工業(株)製) 3質量部の塩化メチレン溶解液を加え、ヘンシェルミキサー (三井三池鉱山(株)製) にて良く混合し、その後90℃での真空乾燥により溶媒を除去した後、200℃、6時間焼成することにより表面疎水化されたシリカ被覆酸化亜鉛を得た。得られたシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末の5 μ m以上の粗粒の含有量は、1.6質量%であった。亜鉛イオンの溶出性については、結果を表2に示す。

【0129】

本発明のシリカ被覆酸化亜鉛は、各種pHにおいて未被覆酸化亜鉛に比較し、亜鉛イオンの溶出が極めて抑制されており、純水中では0.5ppm以下と極めて少なかった。更に表面疎水化することにより各種pHにおける溶出性がいっそう抑制された。有機重合体組成物やその成型品においても、酸性あるいはアルカリ性溶液との接触による亜鉛イオンの溶出防止効果が充分期待できる。

【0130】

【表2】

	溶出亜鉛イオン(ppm)		
	純水 (pH6.4)	1%NH3 溶液 (pH11.4)	0.01% 硝酸溶液 (pH2.5)
実施例1のシリカ被覆酸化亜鉛粒子	<0.5	20	9
実施例1の表面疎水化シリカ被覆酸化亜鉛粒子	<0.5	2	1
実施例1の未被覆原料酸化亜鉛粒子	8	480	91

【0131】

さらにこの表面疎水化された粉末を、ターボクラシファイア（日清エンジニアリング株式会社製）を用いて乾式精密分級した。得られたシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末の5 μ m以上の粗粒の含有量は、0.02質量%であった。

【0132】

このようにして得られたシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末20部とポリプロピレン（サンアロマー（株）製PW600N）80部とを川田（株）製スーパーミキサーで600rpm、3分間混合した後、中谷（株）製30mm異方向2軸押出機にて混練して有機重合体組成物マスターバッチを得た。

【0133】

得られた有機重合体組成物マスターバッチについて、230（入口）-230-230-230℃の温度条件で、ラボプラスミルによる成形性評価を行った。結果は表3に示す通り、樹脂圧上昇は1.3MPaと低く、成形性は良好であった。

【0134】

得られた有機重合体組成物マスターバッチをサンアロマー（株）製PW600Nで希釈して、光触媒作用による耐候劣化試験を行った。

【0135】

サンシャインスーパーロングライフウェザーメーターにかける前のフィルムのヘイズは18.2、かけた後のフィルムのヘイズは18.6と、ヘイズの変化は0.4と小さく、光触媒作用による耐候劣化は非常に少なかった。このことから

、得られたシリカ被膜酸化亜鉛微粒子はポリプロピレンに対する光触媒による耐候劣化は非常に小さいことがわかる。

【0136】

実施例2：

実施例1において、ポリプロピレン（サンアロマー（株）製PW600N）の代わりに、ポリエチレン（日本ポリオレフィン（株）製JH607C）を用いた以外は実施例1と同じ操作を行い、有機重合体組成物マスターバッチを得た。

【0137】

得られた有機重合体組成物マスターバッチについて、実施例1と同様にラボプラストミルによる成形性評価を行った結果、樹脂圧上昇は0.7MPaと小さく、成形性は良好であった。

【0138】

また、ポリエチレン（日本ポリオレフィン（株）製JH607C）で希釈して、光触媒作用による耐候劣化試験を行った結果、ヘイズの変化は0.2と小さく、光触媒作用による耐候劣化は非常に少なかった。

このことから、得られたシリカ被膜酸化亜鉛微粒子はポリエチレンに対する光触媒による耐候劣化は非常に小さいことがわかる。

【0139】

実施例3：

実施例1において、ポリプロピレン（サンアロマー（株）製PW600N）の代わりに、ポリアミド（エムス昭和電工（株）製、A28GM）を用いた以外は実施例1と同じ操作を行い、有機重合体組成物マスターバッチを得た。

【0140】

得られた有機重合体組成物マスターバッチについて、温度条件を270（入口）-270-270-270℃とした以外は実施例1と同じ操作でラボプラストミルによる成形性評価を行った結果、樹脂圧上昇は2.1MPaと小さく、成形性は良好であった。

【0141】

比較例1：

実施例 1 において、分級後のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末を、分級前のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末を用いた以外は実施例 1 と同じ操作を行い、有機重合体組成物マスターバッチを得た。

【 0 1 4 2 】

得られた有機重合体組成物マスターバッチについて、実施例 1 と同じ操作でラボプラストミルによる成形性評価を行った結果、樹脂圧上昇は 8. 6 M P a と大きく、成形性はよくなかった。

【 0 1 4 3 】

ただし、得られた有機重合体組成物マスターバッチを実施例 1 と同じ操作で光触媒作用による耐候劣化試験を行った結果は、フィルムのヘイズの変化は 0. 5 と小さく、光触媒作用による耐候劣化は非常に少なかった。
このことから、得られたシリカ被膜酸化亜鉛微粒子はポリプロピレンに対する光触媒による耐候劣化は非常に小さいことがわかる。

【 0 1 4 4 】

比較例 2 :

比較例 1 で用いたシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末を用いた以外は実施例 2 と同じ操作を行い、有機重合体組成物マスターバッチを得た。得られた有機重合体組成物マスターバッチについて、実施例 2 と同じ操作でラボプラストミルによる成形性評価を行った結果、樹脂圧上昇は 3. 5 M P a と大きく、成形性はよくなかった。

【 0 1 4 5 】

ただし、得られた有機重合体組成物マスターバッチを実施例 2 と同じ操作で光触媒作用による耐候劣化試験を行った結果は、フィルムのヘイズの変化は 0. 3 と小さく、光触媒作用による耐候劣化は非常に小さかった。
このことから、得られたシリカ被膜酸化亜鉛微粒子はポリエチレンに対する光触媒による耐候劣化は非常に小さいことがわかる。

【 0 1 4 6 】

比較例 3 :

比較例 1 で用いたシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末を用いた以外は実施例 3 と同じ

操作を行い、有機重合体組成物マスターバッチを得た。得られた有機重合体組成物マスターバッチについて、実施例 3 と同じ操作でラボプラストミルによる成形性評価を行った結果、樹脂圧上昇は 1 5 M P a 以上と大きく、成形性はよくなかった。

【 0 1 4 7 】

比較例 4 :

実施例 1 において、分級前のシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末を、酸化亜鉛粒子（昭和タイタニウム株式会社製高純度酸化亜鉛 U F Z - 4 0 ; 一次粒子径 2 7 n m ）に代えて用いた以外は実施例 1 と同じ操作を行い、有機重合体組成物マスターバッチを得た。得られた有機重合体組成物マスターバッチについて、実施例 1 と同じ操作でラボプラストミルによる成形性評価を行った結果、樹脂圧上昇は 4 . 2 M P a と大きく、成形性はよくなかった。

【 0 1 4 8 】

また、得られた有機重合体組成物マスターバッチを実施例 1 と同じ操作で光触媒作用による耐候劣化試験を行った結果は、フィルムのヘイズの変化は 8 . 2 と大きく、光触媒作用による耐候劣化が大きかった。このことから、得られたシリカ被膜酸化亜鉛微粒子はポリプロピレンに対する光触媒による耐候劣化が大きいことがわかる。

【 0 1 4 9 】

比較例 5 :

比較例 4 で用いたシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末を用いた以外は実施例 2 と同じ操作を行い、有機重合体組成物マスターバッチを得た。得られた有機重合体組成物マスターバッチについて、実施例 2 と同じ操作でラボプラストミルによる成形性評価を行った結果、樹脂圧上昇は 6 . 5 M P a と大きく、成形性はよくなかった。

【 0 1 5 0 】

また、得られた有機重合体組成物マスターバッチを実施例 2 と同じ操作で光触媒作用による耐候劣化試験を行った結果は、フィルムのヘイズの変化は 6 . 5 と大きく、光触媒作用による耐候劣化が大きかった。このことから、得られたシリ

カ被膜酸化亜鉛微粒子はポリエチレンに対する光触媒による耐候劣化が大きいことがわかる。

【 0 1 5 1 】

比較例 6 :

酸化亜鉛粒子（昭和タイタニウム株式会社製高純度酸化亜鉛UFZ-40；一次粒子径27nm）の水性懸濁液（ZnO濃度50g/L）を80℃に昇温し、攪拌下、酸化亜鉛に対して、SiO₂として10重量%のケイ酸ナトリウムの水溶液を加えた。10分間、熟成した後、60分かけて攪拌下に硫酸を加え、pH6.5に中和した。30分間、熟成した後、得られた懸濁液を濾過、水洗した後、130℃で5時間、加熱乾燥した。このようにして得られた乾燥品をジェットミル粉碎して、シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末を得た。これを、実施例1における疎水処理前のシリカ被膜酸化亜鉛微粒子に変えて用いた以外は実施例1と同じ操作を行い、有機重合体組成物マスターバッチを得た。

【 0 1 5 2 】

得られた有機重合体組成物マスターバッチについて、実施例1と同じ操作でラボプラストミルによる成形性評価を行った結果、樹脂圧上昇は2.2MPaと小さく、成形性は良好であった。

【 0 1 5 3 】

また、得られた有機重合体組成物マスターバッチを実施例1と同じ操作で光触媒作用による耐候劣化試験を行った結果は、フィルムのヘイズの変化は3.5と大きく、光触媒作用による耐候劣化が大きかった。このことから、得られたシリカ被膜酸化亜鉛微粒子はポリプロピレンに対する光触媒による耐候劣化が大きいことがわかる。

【 0 1 5 4 】

【表 3】

	分級	樹脂	成形性 組成物の混練 樹脂圧上昇	光触媒作用による耐候劣化 フィルムのヘイズ		
				初期	ウェザーメーター 試験180時間後	変化
実施例 1	あり	PP	1.3MPa	18.2	18.6	0.4
実施例 2	あり	PE	0.7MPa	13.0	13.2	0.2
実施例 3	あり	PA	2.1MPa	—	—	—
比較例 1	なし	PP	8.6MPa	18.5	19.0	0.5
比較例 2	なし	PE	3.5MPa	13.1	13.4	0.3
比較例 3	なし	PA	15MPa	—	—	—
比較例 4	あり	PP	4.2MPa	18.6	26.8	8.2
比較例 5	あり	PE	3.1MPa	12.6	19.1	6.5
比較例 6	あり	PP	2.8MPa	17.5	21.0	3.5

【0155】

【発明の効果】

本発明により、光触媒作用による耐候劣化がなく、かつ、十分な紫外線遮蔽能を有する薄いフィルムや細い繊維等の成形を容易にする、 $5\mu\text{m}$ 以上の粗粒が0.1質量%以下であるシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末、それを含有する有機重合体組成物およびその成形品が提供される。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】光触媒作用による耐候劣化がなく、かつ、十分な紫外線遮蔽能を有する薄いフィルムや細い繊維等の成形を容易にするシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を含有する粉末、それを含有する有機重合体組成物およびその成形品を提供することにある。

【解決の手段】 $5\mu\text{m}$ 以上の粗粒が0.1質量%以下であるシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を含有する粗粒の少ないシリカ被覆酸化亜鉛含有粉末を用い、これを含有する熱可塑性樹脂重合体組成物およびその成形品を得る。

【選択図】

なし

特2002-164865

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-164865
受付番号	50200818564
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 6月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 6月 5日

次頁無

特2002-164865

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏 名	昭和電工株式会社